



## <報文>Wicke-Kallenbach 法と未反応核モデルにより得られた酸化鉄ペレット還元相のガス有効拡散係数の比較

著者	重野 芳人, 大森 康男
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	53
号	1/2
ページ	35-46
発行年	1998-03-27
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/34200">http://hdl.handle.net/10097/34200</a>

# Wicke-Kallenbach 法と未反応核モデルにより得られた 酸化鉄ペレット還元相のガス有効拡散係数の比較

重野 芳人\*, 大森 康男\*\*

Comparison of Effective Gas Diffusivities Obtained by the Wicke-Kallenbach Method  
and Unreacted Core Model through Reduced Phases of Iron Oxide Pellets

By Yoshihito SHIGENO and Yasuo OMORI

For measuring the effective gas diffusivities through the reduced phase of iron oxide pellet, an unreacted core model is generally used. However, as this diffusivity is obtained based on the specific hypotheses characteristic to the model, it is just a parameter. On the other hand, as the diffusivity obtained by the Wicke-Kallenbach method can measure the diffusivity directly, the obtained value is intrinsic. In the present study, the diffusivities obtained by use of both methods were compared for the respective reduced phases (iron, wüstite, magnetite) of iron oxide pellets and the inconsistencies in those values were examined.

(Received September 26, 1997)

**Keywords:** effective gas diffusivities, iron oxide pellet, unreacted core model, Wicke-Kallenbach method

## 1. 緒 言

酸化鉄ペレットの  $H_2$  あるいは  $CO$  等による還元反応の速度論的研究には、粒子内ガス有効拡散係数および反応速度定数が必要である。これらの値を求める手段として、従来総括反応速度から未反応核モデル<sup>1-4)</sup>、中間モデル<sup>5)</sup>等の数式モデルが広く利用されてきた。この方法は簡便ではあるが、求められる値の物理的な意味が明瞭でない部分がある。特に、数式モデルが現象を忠実に表さない場合、例えば、反応が界面を形成せず、3次元的な殻状の反応帯を形成して進行する場合、未反応核モデルで解析して得られる値は単なるパラメーターとなる。また、ガス輸送に関してもいくつかの問題点がある。即ち、還元ガス ( $H_2O$  や  $CO$ ) は  $Fe$ ,  $Fe_{1-x}O$ ,  $Fe_3O_4$  の生成相を拡散し  $Fe_2O_3$  まで達するが、生成ガス ( $H_2O$  や  $CO_2$ ) は一般に分子量が還元ガスより大きいために、その拡散速度は小さく、そのためペレット内部の圧力が上昇し、拡散以外に粘性流も同時に生じる。この場合ガス流束の比は反応の化学量論から決定される。佐藤ら<sup>6)</sup>は一個粒子の総括反応速度を、3界面モデルを使用し、粒子内圧力変化および反応に伴う熱移動も同時に考慮し解析を行っている。物質移動に関し、このモデルには後述する Dusty Gas Model<sup>7) 8)</sup>に基づく気孔構造因子 ( $c_0$ ,  $c_1$  および  $c_2$ ) が1つの相について3つ必要なため、合計9つの値を知る必要があり、彼らは室温近傍で Wicke-Kallenbach 法<sup>9)</sup>(以下 W-K 法と略記する)により各々の値を求め、未反応核モデルに適用し、反応速度を解析している。

この様に総括反応速度を数式モデルから計算で求める場合、拡散係数および粘性流を定量的に把握する必要がある。しかし、室温近傍で測定する場合には試料の冷却過程において性状に変化の起こることも当然予想され、反応時とは異なった気孔構造因子を測定する場合もあるので、実際の反応温度で気孔構造因子を求めることが望ましい。この問題に対し、著者らは高温で使用できる W-K 法を開発し<sup>10) 11) 12)</sup>、拡散および流動の流束の測定結果から、種々の冶金用多孔質体の気孔構造因子を求めてきた。

したがって、両者の値を比較検討し、その物理的意味を明瞭にすることが必要と考え、本論文では、W-K 法により高温で直接測定した機構構造因子から数式モデル中のガス有効拡散係数を求め、これとは別に一個粒子の還元過程における重量減少結果および出口ガスの分析結果を未反応核モデル（以下 U-C モデルと略記、また一次元の場合を本論文では特に未反応相モデルと呼び U-L モデルと略記）に適用して得られたガス有効拡散係数の比較を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

実験に用いた試料は、酸性ペレットおよび塩基性ペレットである。それらの化学組成を Table 1 に示す。

酸性ペレットはブラジル産鉱石を原料とし、その特徴は、直接製鉄用とみなしうる高品位の鉄分を有していることおよび気孔率のバラツキが小さい ( $\sigma = 0.00348$ ) ことである。なお、塩基性ペレットはチリ鉱石を原料としている。W-K 法に使用した試料は、球状ペレットから円板状に切り出したもので、それぞれ塩基性ペレットは直径1.37 cm、厚さ0.36 cm、酸性ペレットは直径1.10 cm、厚さ0.30 cm とした。

**Table 1** Chemical composition of the samples.

Sample	Chemical composition (mass %)								Basicity
	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ [—]
AP (Acid Pellets)	67.55	0.44	2.63	0.04	0.32	0.02	—	—	—
BP (Basic Pellets)	66.27	1.27	1.84	2.35	0.40	0.36	0.049	0.002	1.28

### 2.2 実験装置

高温での拡散および粘性流束測定の実験装置の概念図を Fig. 1(a) に示す。拡散流束の測定方法は、Ar-He 二成分系ガスの等圧下における定常相互拡散を利用する W-K 法<sup>9)</sup>である。また、拡散セルの一方のガス出口を閉塞すれば非等圧となり、ガスはその圧力差により試料を透過するので、他方の出口から排出される Ar または He の流量を石鹸膜流量計で測定することにより、ガスの透過流束を求めた。使用したガスの純度は、99.9%以上である。測温は Pt-Pt•13Rh 熱電対を用い、その熱接点を試料の極く近傍に固定して行なった。ガス流路の切り換えは複雑であるが、電磁バルブを用いることにより容易に行うことができる。また、カセットメータで高温における試料およびセメントの状態を観察可能である。

Fig. 1.(b) に試料近傍の図を示す. (16) の無機セメントは、高温で液相を生成し、試料とセルの気密性を維持することができる<sup>10)</sup>.

段階還元を行う場合は、質量流量計で CO および CO<sub>2</sub> の流量を制御し (合計  $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), 一旦、ガス管内で混合したのち試料の両側からランスを用いて同一組成の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを流して還元する. 1223 K における段階還元の還元ガス組成は、ヘマタイト→マグネタイトが  $P_{\text{CO}} / (P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}) = 0.10$ , マグネタイト→ウスタイトが 0.50, ウスタイト→金属鉄は 1.0 を選択した. 段階還元中はそれぞれ最初は 5 min おきに 2 点, 次に 10 min おきに還元ガスを Ar-He ガスに切り換え, ガス有効拡散係数のみを測定し, その値が変化しなくなった時点で Ar と He の純系ガスに切り換えて透過率を測定した.

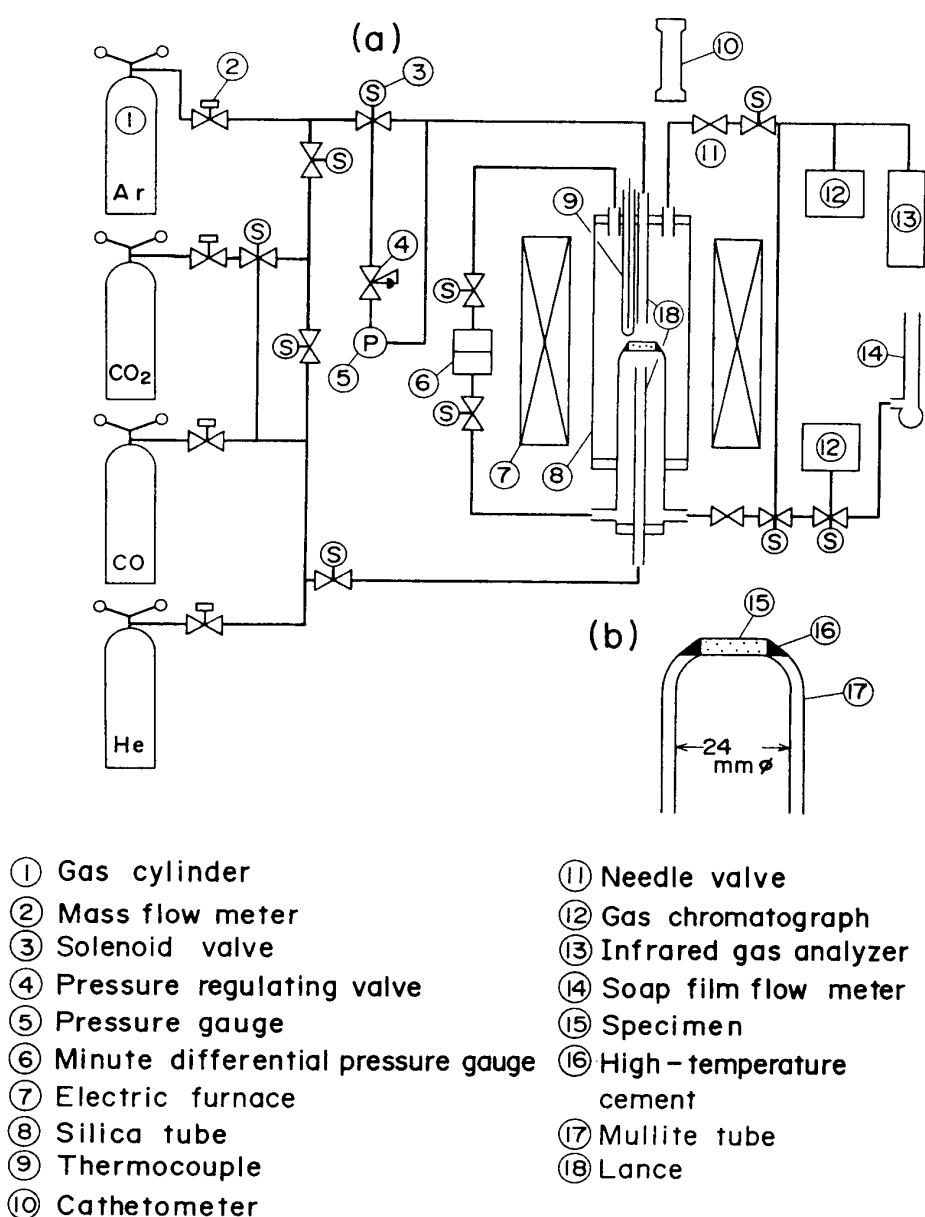


Fig. 1 Experimental apparatus (the modified Wicke-Kallenbach method).

また排ガスは(13)の赤外線ガス分析計により, CO 中の CO<sub>2</sub> 濃度を連続的に分析した. これよりウスタイトから鉄への還元段階における還元率の時間変化を求め, 一次元未反応核モデルによりガス有効拡散係数を求めた.

また, 上記実験とは別に一個粒子を縦型反応管中に白金線で懸垂し段階還元による重量減少をストレーンゲージを使用して求めた. 反応管内径は45 mm でガス流量は  $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 各還元段階におけるガス組成は上記と同一である.

### 3. 基礎式

#### 3.1 多孔質体中のガス輸送方程式

多孔質体中の2元系のガス拡散は Scott と Dullien<sup>13)</sup> や Evans ら<sup>14)</sup> によれば, 式(1)で示される. なおこの式は全圧勾配が存在しても成立する一般式である.

$$J_i = - \frac{c_2 D_{i-j} K_i}{(K_i + c_2 D_{i-j}) RT} \nabla (P x_i) + \frac{x_i K_i}{K_i + c_2 D_{i-j} (J_i + J_j)} \quad (1)$$

また Knudsen 拡散係数に対し気体分子運動論による理論式(2)が成立する<sup>15)</sup>. なお, (1)式ならびに以下の諸式中の記号の説明ならびに単位は一括して文末の記号表に示す.

$$K_i = c_1 \sqrt{\frac{RT}{M_i}} \quad (2)$$

Gunn と King<sup>7)</sup>によれば  $J_i$  の一般式は式(3)で表される.

$$J_i = \frac{c_2 D_{i-j} K_i P}{(c_2 D_{i-j} + K_m) RT} \nabla x_i + \frac{K_i (c_2 D_{i-j} + K_i) x_i}{(c_2 D_{i-j} + K_m) RT} \nabla P \quad (3)$$

この式は成分  $i$  に対するモル分率勾配および全圧勾配を伴う場合の多孔質体中のガス拡散の一般式である. 粘性流を考慮すれば, 全ガス流束は式(4)となる.

$$N_i = J_i + x_i N_{(VIS)} \quad (4)$$

ここで D'Arcy の法則によれば,  $N_{(VIS)}$  は式(5)で示される.

$$N_{(VIS)} = - \frac{c_0 P}{\mu_m RT} \nabla P \quad (5)$$

$c_0$ ,  $c_1$  および  $c_2$  は多孔質の構造を示すパラメーターであるから, これをもとめれば任意の条件(ガス種, 圧力)における流束が決まることになる. これらの求め方については後述する.

W-K 法によりガス有効拡散係数を求める場合には,  $J_i$  と  $J_j$  が同時に測定されるので, 式(3)よりむしろ式(1)に  $\nabla P = 0$  を代入し導かれる式(6)を使用したほうが便利である.

$$J_i = \frac{c_2 D_{i-j} P}{RTL \alpha} \ln \frac{1 + c_2 D_{i-j} / K_i - \alpha x_i^L}{1 + c_2 D_{i-j} / K_i - \alpha x_i^0} \quad (6)$$

$$\text{ここで } \alpha = 1 + J_j / J_i \quad (7)$$

で定義される. また,  $x_i^0$  と  $x_i^L$  はそれぞれ  $z = 0$ ,  $z = L$  での  $x_i$  である.

式 (6) に測定値  $J_i$ ,  $J_j$  および  $K_i$  を代入することにより  $c_2 D_{i-j}$  が求められる。

式 (3) (4) および (5) を  $\nabla y_i = 0$ , 境界条件:  $z = 0$  で  $P = P_1$ ,  $z = L$  で  $P = P_2$  の下で解けば式 (8) となる<sup>7)</sup>

$$\frac{N_i \sqrt{M_i RT}}{\Delta P} = \frac{c_1}{L} + \frac{c_0}{L^2} \left( \frac{\bar{P} L}{\mu_i} \sqrt{\frac{M_i}{RT}} \right) \quad (8)$$

ここで  $\Delta P = P_1 - P_2$ ,  $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$  である。

式 (8) から 2 種類のガス (本研究では Ar, He) について  $P$  がほぼ一定と見なせる範囲で  $N_i$  と  $\Delta P$  の関係を求めれば, その傾きから  $c_1$  と  $c_0$  を求めることができる。この方法では全圧の変化幅が少なく済み, 装置を耐圧にする必要がないため高温測定には好都合である。なお, 計算に必要な  $\mu$  の値は Hirschfelder による推算式<sup>16)</sup> から求めた。  $c_1$  が求まれば式 (2) より  $K_i$  が求められるので式 (6) より数値計算で  $c_2 D_{i-j}$  が求められる。本研究では  $c_2$  を計算する時に必要な  $D_{i-j}$  は Chapman-Enskog<sup>17)</sup> の式から求めた。

### 3.2 未反応層モデルによる解析

$W \rightarrow Fe$  の還元段階における出口ガス中の  $CO_2$  濃度から, 試料が円盤状であるから未反応核モデルを 1 次元に直した未反応層モデルにより塩基性と酸性ペレットについてのガス有効拡散係数を求めた。混合律速プロットは, 未反応核モデルを 1 次元に直した式 (9) によった。

$$\frac{C_b - C_e}{\ell_0 d_0} \frac{t}{f} - \frac{1}{k_g} = \frac{\ell_0}{2D_e} f + \frac{K}{k_r(1 + K)} \quad (9)$$

### 3.3 未反応核モデルによる解析

また酸性ペレットと塩基性ペレットについて, 上記の実験に使用した試料と見掛け密度の非常に近い試料を用い, 一個粒子の段階還元も行った。この場合, 従来行われているように重量減少から総括反応速度が求められ, これから更に次の式 (10) で示される全ての還元段階において通常の未反応核モデルによる解析<sup>18~20)</sup>を行った。

$$\frac{C_b - C_e}{r_0 d_0} t = \frac{1}{3k_g} (3f - 3f^2 + f^3) + \frac{r_0}{6D_e} (3f^2 - 2f^3) + \frac{f}{k_r(1 + 1/K)} \quad (10)$$

ここで

$$LHS = \frac{C_b - C_e}{r_0 d_0} \cdot \frac{t}{f} - \frac{1}{k_g} \cdot \frac{(3 - 3f + f^2)}{3} \quad (11)$$

$$X = 3f - 2f^2 \quad (12)$$

と置くと式 (12) は次式となり  $X$  と LHS のプロットの傾きから  $D_e$  が接片から  $k_r$  が求められる。

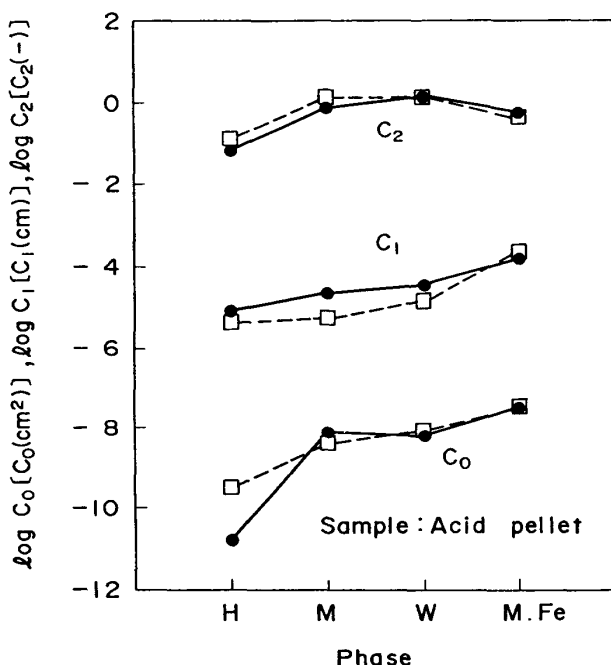
$$LHS = \frac{r_0}{6D_e} X + \frac{1}{k_r(1 + 1/K)} \quad (13)$$

## 4. 実験結果

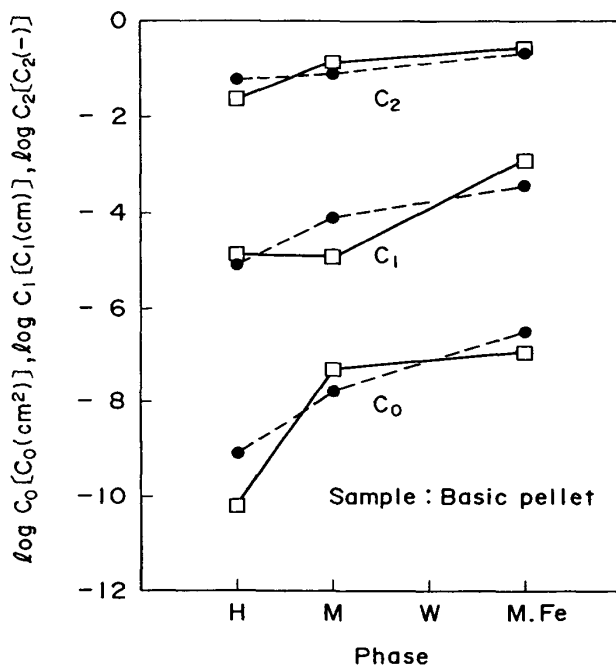
### 4.1 定温段階還元相の機構構造因子の測定

Fig. 2 と 3 にはそれぞれ酸性ペレットおよび塩基性ペレットの定温段階還元における気孔構造パラメータ  $c_0$ ,  $c_1$  および  $c_2$  の変化を示す. それぞれの試料について測定を行い, 別々の試料で再現性も示した.  $c_0$ ,  $c_1$  および  $c_2$  は, 酸性ペレットで Wustite と Fe の  $c_2$  を除き, いずれも還元の進行に伴い増加している.

一般に還元の進行に伴い, 酸素が除かれて行くために気孔率は大きくなるが, 気孔径分布等の気孔構造の変化は複雑であり, 必ずしも還元進行につれて気孔構造因子が拡大するとは限らない. 特に M.Fe は実験条件によっては, 高温ほど焼結による気孔縮小が起りやすいと考えられ, Acid Pellet の  $W \rightarrow M.Fe$  の  $c_2$  が逆に小さくなった原因は, 本実験温度で焼結が進行したことに起因する考えられる.



**Fig. 2** Change of structural parameters for acid pellets in the course of stepwise reduction. (H: Hematite M: Magnetite W: Wustite M.Fe: Metallic iron)



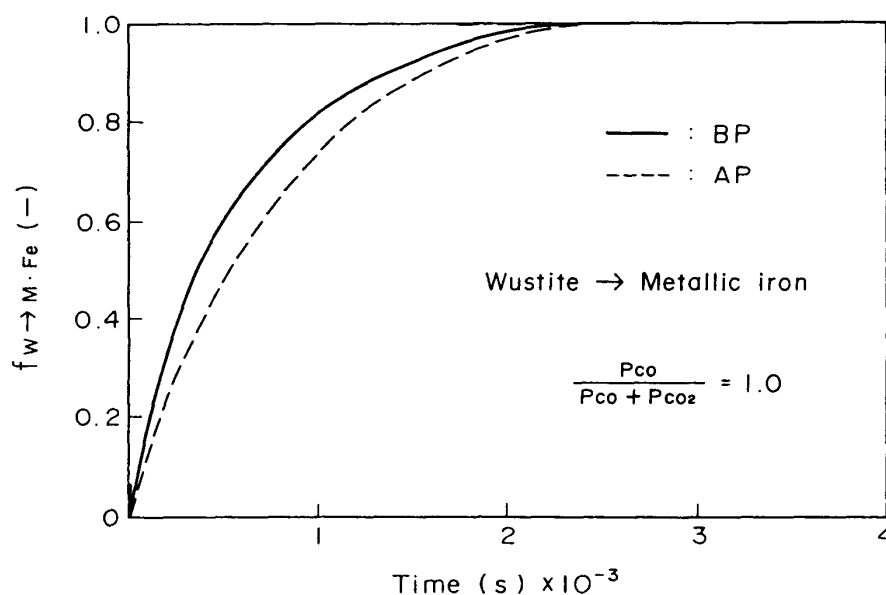
**Fig. 3** Change of structural parameters for basic pellets in the course of stepwise reduction. (H: Hematite M: Magnetite W: Wustite M.Fe: Metallic iron)

また, Basic Pellet で  $M \rightarrow W$  の還元段階で試料を通過する大きなクラックが生成するために, 信頼性のある気孔構造因子が求められなかったため, 測定値は示さなかった. 従って, M.Fe のデータは元のペレットを鉄まで段階的に還元し, クラックの無い部分を円盤状に切り出した試料で測定した.

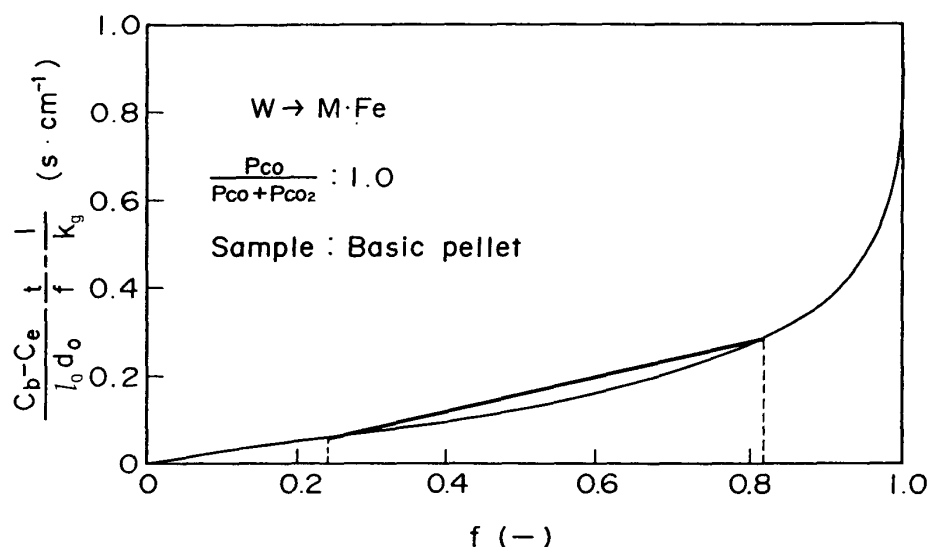
### 4.2 排ガスの濃度変化に基づく還元率変化の未反応層モデルによる解析

排ガス分析は, ウスタイト→金属鉄の段階で赤外線ガス分析計を用いて連続的に行った. 排ガス分析は拡散流束および透過流束を測定した同一の試料について行うことができるので, 直接測定から得られる有効拡散係数と未反応層モデルによって得られる有効拡散係数の値を直接比較できる. Fig. 4 にはウスタイトから金属鉄への還元における還元率の変化をそれぞれの試料につい

て示した. またこの結果を利用し, 式 (9) による  $W \rightarrow M \cdot Fe$  の還元段階における未反応相モデルによる混合律速プロットを, 塩基性ペレットを例にとり Fig. 5 に示す. 4. 1 で述べたように測定試料中にはクラックが生成するが, この場合は通過ガスの測定ではなく反応量を測定しているため, クラックの影響は少ない. ただし厳密にはクラックの表面での反応も考慮する必要があるが, 測定値には再現性がある. クラックが生成した場合においてもパラメータとしての有効拡散係数と反応速度が得られるのは未反応核モデル (未反応相モデル) の大きな長所である.  $D_e$  および  $k_r$  はプロットの直線部の切片と傾きから求めた.  $W \rightarrow M \cdot Fe$  の反応途中の  $D_e$  の測定は, W-K 法による直接測定と同一の試料を使用しているので, 両者の直接の比較が可能である.



**Fig. 4** Relation of reduction degree with time at 1223K for an acid pellet (AP), basic pellet (BP). Reduction degree was calculated from the change in  $CO_2$  concentration in the exit gas.

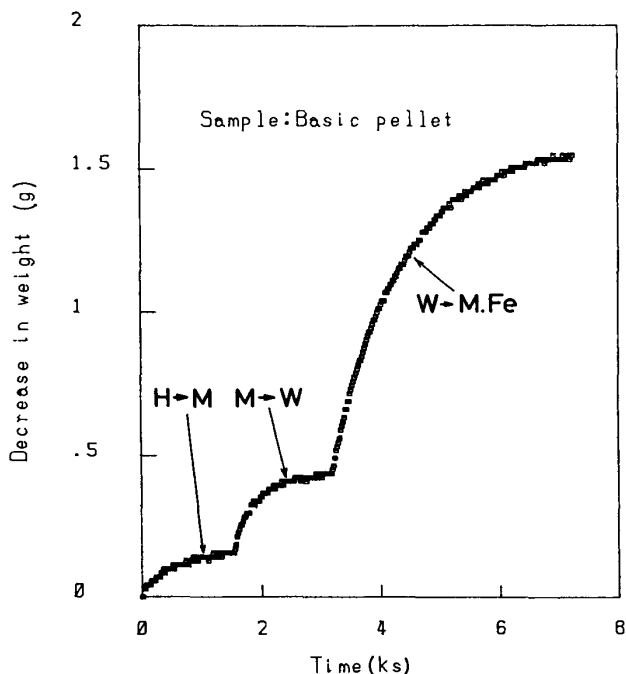


**Fig. 5** Mixed control plot (Eq.(9)) for a basic pellet in the reduction step from wüstite to metallic iron by the one dimensional unreacted core model.

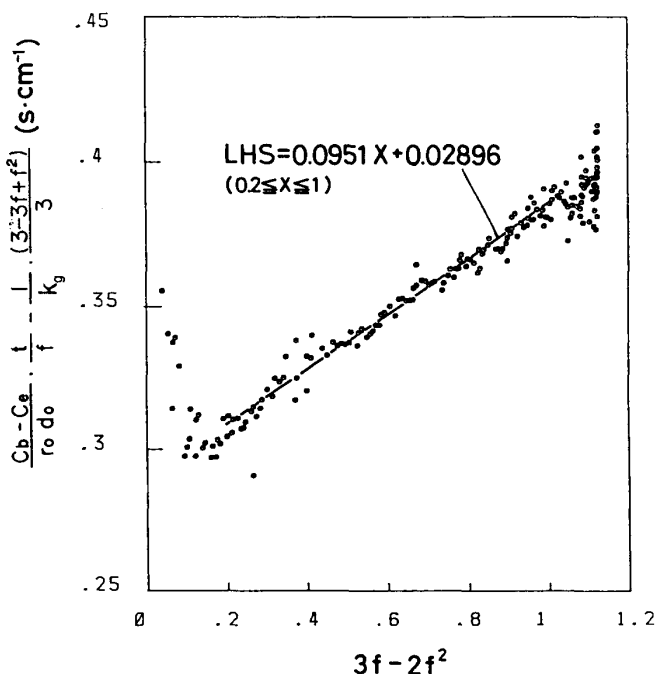


### 4.3 未反応核モデルによる解析

塩基性ペレットの段階還元途中における重量変化を Fig. 6 に示す. またこの結果を利用し, 式 (10) による解析結果を Fig. 7 に示した.



**Fig. 6** Relation between decrease in weight of a basic pellet with time during the stepwise reduction at 1223K.



**Fig. 7** Mixed control plot (Eq.(12)) for a basic pellet in the reduction step from wustite to metallic iron by the unreacted core model.

## 5. 考 察

### 5.1 未反応核モデルにより得られるガス有効拡散係数と気孔構造因子との関連

一般に未反応核モデルあるいはカニスター法におけるガス輸送は, ガス拡散のみを考えており, 次の式 (14) で示される.

$$N_i = -D_{e,i}^{(a)} \left( \frac{P}{RT} \right) \nabla x_i \quad (14)$$

中野ら<sup>21)</sup>は, 次の式 (15) で多孔質体中のガス輸送が表わされるとした場合のガス有効拡散係数  $D_{e,i}^{(t)}$  は, 反応進行条件下では  $c_0$ ,  $c_1$  および  $c_2$  を使用して式 (16) で表わされることを示した. これは総括の流束が化学量論関係を満たすため必然的に全圧勾配が存在し, そのために生ずるガスの流動を考慮に入れたものである.

$$N_i = -D_{e,i}^{(t)} / RT \nabla (Px_i) + x_i (N_i + N_j) \quad (15)$$

$$D_{e,i}^{(t)} = \frac{K_j + H_m (x_j + mx_i)}{\frac{c_2 D_{i-j} (mx_j + x_i) + K_j}{(c_2 D_{i-j} / K_i) + 1} + H_m} \quad (16)$$

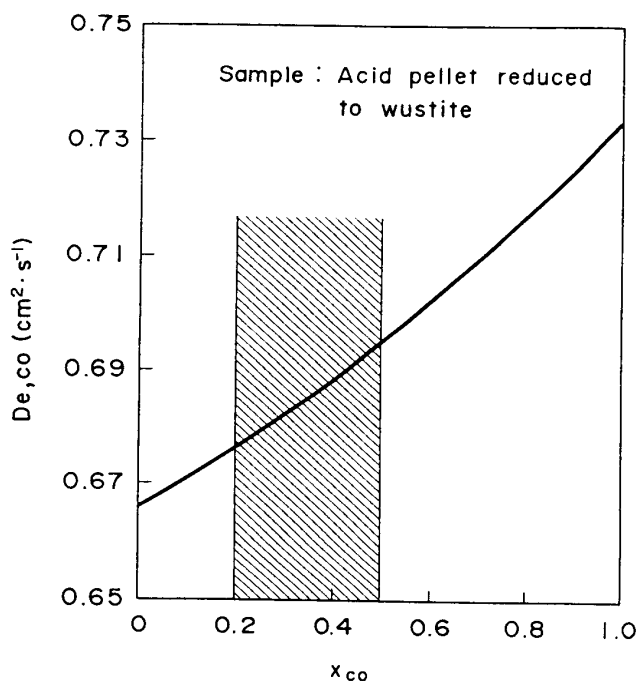
を示す.

CO (あるいは  $H_2$ ) による還元では, 化学量論関係から  $N_i + N_j = 0$  であり, また式 (14) では等圧を ( $\nabla P = 0$ ) を仮定している. したがって, このような条件下では式 (14) と式 (15) は等しいので,  $D_{e,i}^{(a)} = D_{e,i}^{(t)}$  である.

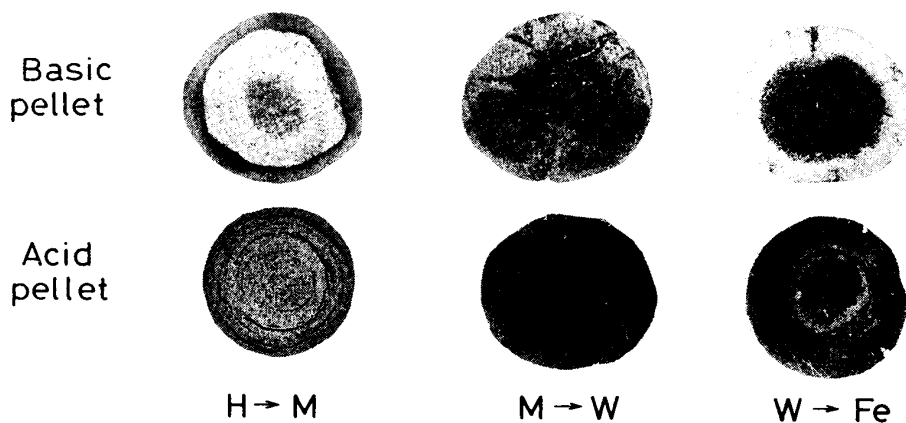
ガス輸送を式 (14) のような単純な型で表わした場合には, 式 (16) で表わされるように  $D_{e,i}$  は  $x_i$  の関数であり, ガス濃度に対して一定値とはならない.

Fig. 8 には  $D_{e,i}$  の変化を CO のモル分率の関数として示した. ただし  $x_i$  は,  $r_i$  と  $r$  の関数であるが  $x_i$  の変化巾は限定され, 最大の変化巾はバルク中の CO 濃度から界面における平衡濃度  $x_b \leq x_i \leq x_i^*$  である. それぞれの値の変化域は, Fe 相では  $0.7 \leq x_i \leq 1$ , W 相では  $0.2 \leq x_i \leq 0.5$ , M 相では  $0 \leq x_i \leq 0.2$  の範囲であり,  $D_{e,i}$  の値は一義的には決まらない. そのため Table 2 で W-K 法による値では  $x_b$  と  $x_i^*$  に対応する  $D_{e,i}$  の範囲を示している. ただし両者が有効数字 2 桁の範囲内で一致する場合は単一の値で示している. Fig. 8 にはその変化巾も斜線部で示した.

Photo.1 には酸性ペレット, 塩基性ペレットの各々の還元途中における断面写真を示している. 塩基性ペレットでは  $H$  (ヘマタイト)  $\rightarrow M$  (マグネタイト) および  $W$  (ウスタイト)  $\rightarrow Fe$  (鉄) の段階では, 明瞭な界面が観察されるが,  $M \rightarrow W$  では, 界面はそれほど明瞭ではない. 一方, 酸性ペレットでは  $M \rightarrow W$  および  $W \rightarrow Fe$  の段階では明瞭な界面が観察されるが,  $H \rightarrow M$  では, 界面はそれほど明瞭ではない. しかし, 反応はほぼトポケミカルに進行しており, 未反応核モデルを使用したことは妥当と思われる. 未還元および各還元相毎にそれぞれの方法で



**Fig. 8** Relation between the effective diffusivity for unreacted core model and mol fraction of CO in  $CO_2$ . The diffusivity was calculated by use of  $c_0$ ,  $c_1$  and  $c_2$  through Eq. (16).



**Photo. 1** Macro structures of pellets reduced partially during the step-wise reduction.

H : Hematite    M : Magnetite    W : Wüstite    Fe : Iron

得られた値を一括して Table 2 に示した. 未反応核モデルによる解析用の測定は Basic pellet では 3 度 Acid pellet では 1 度の測定であり, 再現性を確認するために, 測定ごとの値をすべて記載した. これからわかるように, 未反応核モデルにより求められた値は直接測定法結果から計算により求められ両者の値よりも一般的に大きな値 (最大で 2 倍程度) を示すことがわかった. なお, Hematite に関しては, U-C モデルでは原理的に値は得られないので, W-K 法による測定値のみを参考のために示した.

**Table 2** Comparison of effective gas diffusivities obtained by the W-K method and the unreacted core model(U-C).

	Basic pellet		Acid pellet	
	U-C	W-K	U-C	W-K
Hematite		0.089 0.041		0.13
Magnetite	0.53 0.36 0.23	0.14 0.19	0.3*	0.31 0.33~0.34
Wüstite	0.26 0.35 0.30	—	—	0.57~0.60 0.68~0.70
Metallic iron	0.78 1.3 1.4 (0.34)	0.40 0.52~0.53	0.7* (0.38)	0.73~0.74 0.91~0.93

note — : abbreviated owing to unreality.

\* : obtained by use of the latter half of the mixed control plot.

( ) : one dimensional unreacted core model(U-L model).

## 5.2 W-K 法と U-C モデルにより得られたガス有効拡散係数値の比較

以下に各相における  $D_{e,i}$  の比較を行った.

1) Magnetite:Acid Pellet では, U-C と W-K による値はほぼ一致する. Basic Pellet では, U-C による値は W-K の値の 1.4 倍になった.

2) Wüstite:Basic Pellet で W-K による値は, 試料に大きなクラックが生成するので求められなかった. 一方, Acid Pellet で U-C による値は W-K による値の約 2 倍の 1.3 から 1.4 といった大きな値となり, M.Fe の値をはるかに超してしまうため, 明らかに矛盾するデータなので Table には記載しなかった.

3) Metallic iron:Basic Pellet の U-C による値は W-K による値の 2~2.5 倍となった. しかし, 逆に U-L では, U-C に比較し W-K の 70~80% の小さな値を示した. Acid Pellet の場合, U-C による混合律速プロットが下に凸の形状になったため, ガス有効拡散係数は混合律速プロットの後半部から求めた便宜的なものである. 一方 U-L による値は W-K 法による値と比較し小さく約 40% となった.

以上のことから, U-C による値が W-K による値よりも大きく見積もられる最大の理由は, Photo.1 に示されるように, 還元途中で外殻に大きなクラックが生成するが, このクラックを通過するガスの移動も拡散係数に込みにして入るためだと考えられる. 一方, W-K はこのよう

に大きなクラックの入った試料の測定値には、再現性に乏しいために測定値として採用しないため、大きなクラックの無い試料の場合を測定している。従ってその値は小さくなる。一方、U-L の場合は、W-K と同じ試料のため、U-C に比較し U-L の値は必然的に小さくなると考えられる。ただし、一致しない理由は明確ではない。

W-K 法は、ガス有効拡散係数の測定法として大きな信頼性があり、これを基準とすれば、鉄鉱石ペレットの場合、U-C による測定値はクラック等のない場合の値と比較し、最大 2.5 倍程度の値となる。しかし、実際に反応容器内でのペレットは、クラックが生成しており、反応解析にはこの点も考慮に入れる必要がある。また未反応核モデルの最大の欠点はシャープな反応界面を仮定しており、photo. 1 からわかるように、実際の反応界面積を考慮すれば混合律速から得られる  $k$  の値はさらに小さなものとなる。従って、相対的に定まる  $D_e$  の値は大きくなったと考えられる。

## 6. 結 言

未反応核モデルを用いて、還元相中のガス有効拡散係数を求めることは一般的方法であるが、これから求められる数値は物理的に正確に定義された値ではない。

この従来法による値と物理的に正確に定義されたガス拡散係数との比較を行うため、著者らが開発した高温測定可能な Wicke-Kallenbach 法により鉄鉱石塊成鉱（塩基性ペレットと酸性ペレット）の段階還元途中におけるヘマタイト、マグネタイト、ウスタイト、鉄の各単一相中の Dusty Gas モデルに基づいた気孔構造因子を求めた。一方、ウスタイトから鉄の還元途中の出口ガスの分析結果から還元率の時間変化を得、これから一次元未反応核モデル（未反応層モデル）により有効拡散係数を算出した。更に、一個粒子の CO-CO<sub>2</sub> 段階還元結果からマグネタイト、ウスタイト、鉄の各単一相中の未反応核モデルに基づくガス有効拡散係数を求めた。これらの未反応核モデルによるガス有効拡散係数と直接測定法から求められる値との比較を行った。その結果、未反応核モデルにより求められた値は直接測定法から計算により求められた値よりも大きく見積もられ、逆に未反応層モデルの場合は小さく見積もられる傾向のあることが分かった。これらの不一致は試料に生成するクラックや実際の反応界面積が未反応核モデルに一致しない等の理由によると考えられる。

## 謝 辞

塩基性ペレットを試料として御提供いただきました日本鋼管（株）ならびに酸性ペレットを御提供いただきました（株）神戸製鋼所に対し、深謝申し上げます。

## [記号表]

$c_0$	: 気孔構造因子で D'Arcy の粘性流れの係数	[m <sup>2</sup> ]
$c_1$	: 気孔構造因子で Knudsen 拡散の係数	[m]
$c_2$	: 気孔構造因子で分子拡散の係数	[—]
$D_{i-j}$	: 2 元系 (i-j) の自由空間における相互拡散係数	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$D_{e,i}$	: ガス有効拡散係数	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$J_i$	: i 成分のガスの拡散流束	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$K_i$	: i 成分の Knudsen 拡散係数	[m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$K_m$	: $= K_i y_j + K_j y_i$	[m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$M_i$	: i 成分に関する分子量	[gmol <sup>-1</sup> ]
$N_i$	: 粘性流と拡散流を合わせた総括の流束	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]

$N_{(vis)}$	: Darcy の粘性流による流束	[molm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$P$	: 全圧	[Pa]
$\triangle P = P_1 - P_2$		[Pa]
$\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$		[Pa]
添字 1, 2 は拡散セルの各部屋の区分を示す.		
$R$	: 気体定数	[JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$T$	: 絶対温度	[K]
$x_i$	: $i$ 成分のガスのモル分率	[—]
$C_i$	: $i$ 成分のガスのモル濃度	[%]
$z$	: 距離	[m]
$L$	: 試料厚さ	[m]
$r$	: 試料半径	[m]
$\mu_i$	: $i$ 成分のガスの粘性係数	[gm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\mu_m$	: 混合ガスの粘性係数	[gm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$f_{W \rightarrow M \cdot Fe}$	: ウスタイトから金属鉄へ還元する際の還元率	[—]
$V$	: ガス流量	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$C_b$	: バルク中の CO 濃度	[molm <sup>-3</sup> ]
$C_e$	: 界面における平衡 CO 濃度	[molm <sup>-3</sup> ]
$t$	: 時間	[s]
$\ell_0$	: 試料厚さの1/2	[m]
$K$	: 平衡定数	[—]
$d_0$	: 含有酸素量	[molm <sup>-3</sup> ]
$f$	: 生成層厚さの割合	[—]
$k_g$	: 境膜内物質移動係数	[m s <sup>-1</sup> ]
$k_r$	: 反応速度定数を示す.	[m s <sup>-1</sup> ]

## 文 献

- 1) Szekeley, J.; Evans, J.W.; H.Y.Sohn: *Gas-Solid Reactions*(1976), *Academic Press*.
- 2) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 東北大選研彙報, **26** (1970), 83.
- 3) 高橋礼二郎, 可児明, 八木順一郎, 大森康男: 東北大選研彙報, **31** (1975), 98.
- 4) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男, 高橋愛和: 選研彙, **39** (1983), 14.
- 5) Ishida, M.; Wen, C.Y.: *AIChE J.*, (1968), 311.
- 6) 佐藤享司, 西川泰則, 田村勇, : 鉄と鋼 **9** (1983), 1137.
- 7) Gunn, R.D.; King, C.J.: *AIChE J.*, **15** (1967), 507.
- 8) Mason, E.A.; Malinauskas, A.P.: *Gas Transport in Porous Media: The Duty-Gas Model*, (1983) [Elsevier Science Publishing Co.Inc]
- 9) Wicke, E.; Kallenbach, R.: *Kolloid-Z.*, **2** (1941), 135.
- 10) 重野芳人, 小林三郎, 大森康男: 日本金属学会会報, **25** (1986), 96.
- 11) 重野芳人, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **73** (1987), 453.
- 12) Shigeno, Y.; Sakakibara, T.; Omori, Y.: *Met. Trans(B)*, **21B** (1990), 677.
- 13) Scott, D.S.; Dullien, F.A.L.: *AIChE J.*, **8** (1962), 13.
- 14) Evans, III R.B.; Watson, G.M.; Mason, E.A.: *J.Chem. phys.*, **35** (1961), 2076.
- 15) Pollard, W.G.t; Presen, R.D.: *Phys. Rev.*, **73** (1948), 762.
- 16) Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.: *Transport Phenomena* (1960), 23 [John, Wiley & Sons]
- 17) Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.: *Transport Phenomena* (1960), 511 [John, Wiley & Sons]
- 18) Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*, (1962), 388 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 19) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **63** (1977), 1099.
- 20) 川合保治: 鉄冶金反応速度論 (1973), 79 [日刊工業新聞社]
- 21) Nakano, Y.; Ishida, M.; Akehata, T; Shirai, T.: *Met.Trans*, **6B** (1975), 429.